

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-104841

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. C03C 10/12
C03C 10/14
// G02B 6/00
G02B 6/36

(21)Application number : 2000-296684 (71)Applicant : OHARA INC
(22)Date of filing : 28.09.2000 (72)Inventor : SHINDO AYAKO

(54) GLASS CERAMICS AND TEMPERATURE COMPENSATING PARTS**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass ceramics having negative coefficient of thermal expansion of sufficiently large absolute value at the temperature ranging from -40°C to $+160^{\circ}\text{C}$.

SOLUTION: This glass ceramics comprises as the main crystal phase at least one from the group consisting of β -eucryptite ($\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), β -eucryptite solid solution ($\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ solid solution), β -quartz ($\beta\text{-SiO}_2$) and β -quartz solid solution ($\beta\text{-SiO}_2$ solid solution) characterized in that the coefficient of thermal expansion at the temperature ranging from -40°C to $+160^{\circ}\text{C}$ is -30×10^{-7} to $-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ and the crystal grain size is below $5\text{ }\mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開2002-104841(P2002-104841A)
 (43)【公開日】平成14年4月10日(2002. 4. 10)
 (54)【発明の名称】ガラスセラミックス及び温度補償部材
 (51)【国際特許分類第7版】

C03C 10/12
 10/14
 // G02B 6/00 306
 6/36

【FI】

C03C 10/12
 10/14
 G02B 6/00 306
 6/36

【審査請求】未請求

【請求項の数】7

【出願形態】OL

【全頁数】12

(21)【出願番号】特願2000-296684(P2000-296684)

(22)【出願日】平成12年9月28日(2000. 9. 28)

(71)【出願人】

【識別番号】000128784

【氏名又は名称】株式会社オハラ

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72)【発明者】

【氏名】進藤 彩子

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(74)【代理人】

【識別番号】100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】荒船 博司(外1名)

【テーマコード(参考)】

2H036

2H038

4G062

【Fターム(参考)】

2H036 LA05 MA06 QA16

2H038 BA25

4G062 AA11 BB06 DA05 DA06 DB04 DB05 DC01 DC02 DC03 DD01 DD02 DD03 DE01 DE02 DE03 EA03 EA04 EB01 EC

(57)【要約】

【課題】 $-40^{\circ}\text{C}\sim+160^{\circ}\text{C}$ において、十分に大きな絶対値の負の熱膨張係数を有するガラスセラミックスを提供する。

【解決手段】主結晶相が、 β -ユークリプタイト($\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)、 β -ユークリプタイト固

溶体(β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体)、 β -石英(β - SiO_2)、および β -石英固溶体(β - SiO_2 固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上からなるガラスセラミックスであって、 $-40^\circ\text{C} \sim +160^\circ\text{C}$ の温度範囲において、熱膨張係数が $-30 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、その結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主結晶相が、 β -ユークリプタイト(β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、 β -ユークリプタイト固溶体(β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体)、 β -石英(β - SiO_2)および β -石英固溶体(β - SiO_2 固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上からなるガラスセラミックスであって、主結晶相の平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 未満であり、 $-40^\circ\text{C} \sim +160^\circ\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数が $-30 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、熱膨張係数のヒステリシスが20ppm以下であることを特徴とするガラスセラミックス。

【請求項2】 主結晶相は、 Al_2TiO_5 結晶を含有しないことを特徴とする請求項1に記載のガラスセラミックス。

【請求項3】 PbO 、 Na_2O および K_2O を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1または2に記載のガラスセラミックス。

【請求項4】 質量%で、 SiO_2 40～65% Al_2O_3 25～42% Li_2O 7～13% B_2O_3 0～3% BaO 0～3% SrO 0～3% $\text{BaO} + \text{SrO}$ 0.5～5.0% MgO 0～2% CaO 0～2% ZnO 0～6% P_2O_5 0～4% ZrO_2 0～2% TiO_2 0.5～3.0% $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0.5～4.5% $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 0～2%の各成分を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項5】 原ガラスを溶融、成形、徐冷後、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ で0.5～50時間、第1の熱処理を行い、次いで、 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ で0.5～30時間、第2の熱処理して得られることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項6】 切断研磨加工後、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で1～10時間熱処理して得られることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いることを特徴とする温度補償部材。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報通信分野、エネルギー関連分野、エレクトロニクス分野等の幅広い用途に使用でき、特に光通信分野においてファイバーグレーティング (fiber grating) やコネクタなど光ファイバーを含むデバイスの一部として使用され、負の熱膨張係数を有しデバイスに温度補償を与えるガラスセラミックスおよびこれを利用した温度補償部材に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、光通信分野などにおいて光ファイバーが多用されている。光ファイバー関連のデバイスは温度により光ファイバー自体の特性に悪影響を与えないことが求められる。例えば、光ファイバーのコネクタは、光電送装置や光測定器の入出力端子として、あるいは光通信線路内で光ケーブル同士を接続するものとして、利用されるものである。このような光ファイバーの固定、接続や保護を目的とするデバイスは、温度変化によるデバイスの膨張・収縮による歪みが、光ファイバーに悪影響を及ぼさないようにする為、所望の熱膨張係数を持つ材料を組み合わせる等の工夫が必要である。またファイバーグレーティングは、波長多重通信システムにおいて、狭帯域の波長選択特性を利用した、分散補償、半導体レーザーの波長安定化などを行うデバイスとして用途が拡大しつつある。しかし、コア部分の実効屈折率が温度によって変化するため、中心波長が温度依存性を持つことが知られている。よって、このようなファイバーグレーティングにおいても、温度変化による影響を極力軽減することが求められている。

【0003】更に、光ファイバー関連の分野だけでなく、エネルギー関連分野や情報分野等で使用される各種装置、機器等においても、温度差から発生する歪みや内部応力の発生を防止するために、これら装置、機器等を構成するデバイスや精密部品の熱膨張係数を適切な値に調整することができ、さらに、寸法精度や寸法安定性、強度、熱的安定性なども満足させることができる材料が必要とされる。

【0004】従来より上記で述べたような温度変化の点で各種デバイスに適した材料としては、耐熱性が高く、熱膨張係数の値が小さい等の点から、セラミックス、ガラスセラミックス、ガラスおよび金属等が使用されている。しかし、これらの材料は、正の熱膨張係数、すなわち温度が上昇すると膨張する性質を有し、これらの材料と共にデバイスに使用される他の材料の多くも正の熱膨張係数を有することから、デバイス全体の温度変化による影響を防ぐには、最適な材料であるとは必ずしも言えない。したがって、温度変化に対抗する材料としては、正の熱膨張係数を打ち消すような、負の熱膨張係数、つまり温度が上昇すると収縮する性質をもつ材料が望まれているのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】負の熱膨張係数を有する材料としては、一般に、 β -ユークリプタイト結晶、あるいは該結晶を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックス、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、チタン酸鉛、チタン酸ハフニウム、タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸タンタルなどの無機物質などが知られている【0006】米国特許公報6087280号には、非感熱性光学素子とその製造方法が記述されている。この素子は、負膨張性基板と、この基板の表面に取り付けられ、格子を有する光ファイバーとからなる。光ファイバー反射格子は、負膨張性基板に接合されることにより、格子の中心波長の変化が、接合しない場合は1.9nmであったものが0.2nmまでおさえられている。上記負膨張性基板は β -ユークリプタイト結晶を有するガラスセラミックスからなり、 $-40\sim 85^\circ\text{C}$ の温度範囲において、熱膨張係数が $-20\times 10^{-7}\sim -100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、熱膨張係数のヒステリシスも20ppm以下に抑えられている。

【0007】しかし、ここで用いられているガラスセラミックスは、負の熱膨張係数を得るために多数の微小亀裂を含み、結晶粒径は微小亀裂を形成すべく $5\mu\text{m}$ よりも大きいものである。このような材料は十分な機械的強度が得られないうえに、加工時に薬品の含浸等が起こり易い。正の熱膨張係数を有する薬品等を含浸するとそれによりセラミックス本来の負の熱膨張性が打ち消され、結局所望の熱膨張係数が得られないことになる。また結晶相には Al_2TiO_5 を含む。 Al_2TiO_5 は、著しい熱膨張異方性を持つため、焼結体の熱膨張収縮曲線にヒステリシスを生じ、繰り返し測定の結果が一般に一致せず、また亀裂の存在が不可欠であるため、強度を大きくすることが困難であることが知られている。さらに、製造工程においては、結晶化させるためにガラス体を少なくとも 1300°C

において3時間以上熱処理しないと、十分な負の熱膨張係数が得られておらず、製造時のコストが高くなる。

【0008】米国特許公報4209229号には、主結晶相が β -ユークリプタイトまたは β -石英固溶体であるガラスセラミックスが開示されている。これは熔融シリカの外部保護層及びその他の光ファイバー導波路部材の為にクラッド層材料として特に適しているとしている。しかし、このガラスセラミックスは、結晶を微細にするために TiO_2 を多く含んでおり、ガラスの安定性にかかる為材料が薄くないと得られない。また結晶化温度は、好ましくは $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ と非常に高温である。さらに、熱膨張係数は $0\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲において、 $-2\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、十分な負の熱膨張係数を持っているとは言えない。

【0009】米国特許公報4507392号には、ガラスやガラスセラミックス、セラミックスの装飾用釉薬に適した、 β -石英固溶体を含有する透明ガラスセラミックスが開示されている。しかし、このガラスセラミックスは、核形成剤を多量に含むため大きな負の膨張係数が得難く、最も負膨張のものでも $-29.4\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ までの材料しか得られていない。

【0010】特開昭63-201034号公報には、火山ガラス質堆積物粉末に Al_2O_3 および Li_2O 粉末を混合し、加熱熔融した後、歪を除去する処理を施し、さらに特定範囲の温度の下で12~24時間再加熱した後、徐冷することにより、負の熱膨張係数を有する結晶化ガラス(ガラスセラミックス)を製造する方法が開示されている。この公報では、負の熱膨張係数の絶対値がもっとも大きい結晶化ガラスとして、 $-60\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度のものである。しかし、このガラスセラミックスは、火山ガラス質堆積物を原料としていて、主結晶相を析出させるために必要な SiO_2 ならびに Li_2O 以外のアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物および遷移金属酸化物等の各成分の含有量を調整することができないため、組成変動を避けることができず、所望の結晶相を所定量析出させることが困難であり、物性および品質の面で安定した結晶化ガラスを製造することができないという欠点がある。さらに、この公報の実施例に見られるように、その製造方法は、混合粉末を熔融してカレットをつくり、そのカレットを粉碎して再び 1600°C で熔融するというように、工程が複雑であり、更にガラスの熔融温度が非常に高温であるため、低コスト・安定生産という点で問題がある。

【0011】特願平11-290029号には、 β -ユークリプタイト固溶体、 β -石英固溶体などからなるガラスセラミックスが記載されている。これは $-40\sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲において熱膨張係数が $-25\sim -100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ が得られ、各種温度補償部材として使用できるとしている。しかし該公報のガラスセラミックスは、実際にはヒステリシスが大きく、温度補償部材として用いるのは困難である。

【0012】特開平2-208256号公報には、主結晶相が β -石英固溶体および/または亜鉛ペライト固溶体である、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の低熱膨張性セラミックスが開示されているが、このセラミックスは、実施例に見られるとおり、熱膨張係数がもっとも低いものでも $-2.15\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($-21.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)であり、十分に低い負の熱膨張係数を有しているとは言いがたい。さらに、このセラミックスは、高温で昇華しやすい ZnO 成分を多量に含有しているため、上記公報には、親ガラス(原ガラス)を形成する際に、長時間の熔融は好ましくないと記載され、上記公報の実施例に見られるとおり、その熔融時間は10分と極端に短いものである。しかし、このような短時間では、高温であっても SiO_2 および Al_2O_3 成分が十分に熔融せず溶け残るため、均質な親ガラスを得ることができず、このように不均質な親ガラスを結晶化しても均質なセラミックスを得ることはできない。仮に、ガラスを熔融する際、通常行われるように数時間熔融すれば、溶け残りについては解消できるが、その場合、 ZnO 成分が昇華して親ガラスの組成が変動してしまい、やはり、均質なセラミックスを安定して得ることができない。また、上記実施例の熔融温度は 1620°C と高温であり、製造コストが高くなる。

【0013】また米国特許公報5694503号は、屈折率グレーティングを具備した光ファイバーを負の熱膨張係数を有する支持部材に取り付けたパッケージを提供している。負膨張材料としては、Zr-タングステン酸塩またはHf-タングステン酸塩ベースの組成物を使用しており、 $-4.7\sim -9.4\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を持つ ZrW_2O_8 を調整して、 $-9.4\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の材料を得ている。この材料を支持部材としその上に適切な応力をかけた状態で光ファイバーを固定することにより、温度変化による波長の変化をなくすることができるとしている。

【0014】しかし、 ZrW_2O_8 や HfW_2O_8 の材料では、熱膨張係数を調整するために、粉末状態の Al_2

O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 などの正の熱膨張係数を有する材料を、適宜に加えてその混合物を焼結体とするという煩雑な手順を踏まなければならない、量産に適しているとはいえない。また異なる材料を混合しなければならないため、相応の技術や設備を必要とし、また均質なものであるとは限らない。これに加えて、 ZrW_2O_8 や HfW_2O_8 は 157°C 付近で相転移がおき、熱膨張曲線には屈曲がみられるため、広範な温度域において熱的に安定であるとは言えない。

【0015】その他に、負の熱膨張係数を有する物質として、WO97/14983号公報や特開平10-90555号公報に液晶ポリマーが記載されている。しかし、液晶ポリマーは結晶性樹脂であることから、結晶の配向性が強く、たとえば射出成形品ではソリなどの問題がある。また配向方向の熱膨張係数が $-100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度という非常に大きい負の値を持つものは、配向方向以外の熱膨張係数は大きな正の値を有するという欠点があり、曲げ強さや弾性率などの物性値も方向により大きく異なってしまう、デバイスには使いにくい材料である。

【0016】以上のように、従来の負の熱膨張係数を有する材料は、いくつかの問題点を有しているため、光通信分野、エネルギー関連分野、情報分野、その他の各種分野であまり使用されていないのが実状である。

【0017】本発明の目的は、上記実状に鑑み、光通信分野、エネルギー関連分野や情報分野等で使用される際の一般的な温度範囲である $-40^\circ\text{C} \sim +160^\circ\text{C}$ において、十分に大きな絶対値の負の熱膨張係数を有し、しかも、低コストで、組成・物性の点で安定的に生産できるガラスセラミックスおよびこれを用いた温度補償部材を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するため種々の試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスを熱処理して、微細な結晶粒子を析出させることにより、材料の安定性を向上させ、微小亀裂の発生を抑制し、かつ異方性を持たないガラスセラミックスを得ることに成功し、これが温度補償用材料として好適であることを見だし本発明をなすに至った。

【0019】すなわち、請求項1に記載の発明は、主結晶相が、 β -ユークリプタイト($\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、 β -ユークリプタイト固溶体($\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体)、 β -石英($\beta\text{-SiO}_2$)および β -石英固溶体($\beta\text{-SiO}_2$ 固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上からなるガラスセラミックスであって、主結晶相の平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 未満であり、 $-40^\circ\text{C} \sim +160^\circ\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数が $-30 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、熱膨張係数のヒステリシスが $20\text{ppm} (\times 10^{-6})$ 以下であることを特徴とする。

【0020】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のガラスセラミックスにおいて、主結晶相は、 Al_2TiO_5 結晶を含有しないことを特徴とする。請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載のガラスセラミックスにおいて、 PbO 、 Na_2O および K_2O を実質的に含有しないことを特徴とする。

【0021】請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれかに記載のガラスセラミックスにおいて、質量%で、 SiO_2 40～65% Al_2O_3 25～42% Li_2O 7～13% B_2O_3 0～3% BaO 0～3% SrO 0～3% $\text{BaO} + \text{SrO}$ 0.5～5.0% MgO 0～2% CaO 0～2% ZnO 0～6% P_2O_5 0～4% ZrO_2 0～2% TiO_2 0.5～3.0% $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0.5～4.5% $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 0～2%の各成分を含有することを特徴とする。

【0022】請求項5に記載の発明は、原ガラスを熔融、成形、徐冷後、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ で0.5～50時間、第1の熱処理を行い、次いで、 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ で0.5～30時間、第2の熱処理して得られることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガラスセラミックスである。

【0023】請求項6に記載の発明は、切断研磨加工後、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で1～10時間熱処理して得られることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のガラスセラミックである。

【0024】請求項7に記載の発明は、請求項1～6のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いることを特徴とする温度補償部材である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスについて、詳細に説明する。なお、本発明において、ガラスセラミックスとは、ガラスを熱処理することによりガラス相中に結晶相を析出させて得られる材料であり、ガラス相および結晶相から成る材料のみならず、ガラス相す

べてを結晶相に相転移させた材料、すなわち、材料中の結晶量(結晶化度)が100質量%のものも含む。また構成成分の組成については全て質量%である。また、本明細書において主結晶相とは、析出比が比較的大きい結晶相全てを指す。すなわち、X線回折におけるX線チャート(縦軸はX線回折強度、横軸は回折角度)において、もっとも析出割合の多い結晶相のメインピーク(最も高いピーク)のX線回折強度を100とした場合、各析出結晶相のメインピーク(各結晶相における最も高いピーク)のX線回折強度の比(以下、X線強度比という)が、30以上あるものを主結晶相という。ここで、主結晶相以外の結晶のX線強度比は20未満が好ましく、更に好ましくは10未満、最も好ましくは5未満である。

【0026】また、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの主結晶相は、 β -ユークリプタイト(β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、 β -ユークリプタイト固溶体(β - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体)、 β -石英(β - SiO_2)、 β -石英固溶体(β - SiO_2 固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上からなる。ここで、固溶体とは、 β -ユークリプタイト、あるいは β -石英それぞれの結晶において、一部が結晶を構成する元素以外の元素に置換されていたり、結晶間に原子が侵入しているものを言う。これら主結晶相は、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの熱膨張係数に寄与する重要な要素である。特定組成を有する原ガラスを所定の条件で熱処理することにより、正の熱膨張係数を有するガラス相中に、負の熱膨張係数を有する上記主結晶相を析出させ、または、ガラス相すべてを上記主結晶相を含む結晶相に相転移させて、ガラスセラミックス全体として熱膨張係数を所望の負の数値範囲内に制御する事が可能となる。これらの主結晶相の種類およびガラスセラミックス全体に対する結晶化度は、特定組成範囲内における Li_2O 、 Al_2O_3 および SiO_2 の含有割合、および後述する結晶化のための全ての熱処理温度によって決定される。尚、結晶化度の好ましい範囲は70~99質量%であり、更に好ましい範囲は70~95質量%である。

【0027】平均結晶粒径とは、多結晶体を構成する結晶粒子の大きさの平均値を表す。測定はSEM観察により行う。平均結晶粒径が大きいと、表面状態が粗くなり、緻密な材料が得にくくなり、また微小亀裂の原因となり易い。そのため、粒径(平均)は5 μm 未満が好ましく、さらに好ましい範囲は3 μm 未満、最も好ましい範囲は2 μm 未満である。

【0028】本明細書において、熱膨張係数(coefficient of thermal expansion)とは、平均線膨張係数(average liner thermal expansion)を指している。各種デバイスの温度補償部材として使用するためには、熱膨張係数は $-30 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、光通信関連のデバイスに用いる場合好ましくは $-40 \times 10^{-7} \sim -85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、特にファイバグレーティングデバイスの温度補償用として最も好ましくは $-50 \times 10^{-7} \sim -85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

【0029】熱膨張係数のヒステリシスとは、熱膨張係数の測定において、低温から高温へ、そして高温から低温への測定を行い $\Delta L/L$ 曲線を描いた場合、昇温時と降温時で最も曲線が離れている温度における $\Delta L/L$ 値の差(すなわち各温度における昇温および降温時の熱膨張率差の極大値)である。各種温度補償部材として使用する場合、昇温時と降温時の熱膨張係数が大きく異なる、つまり昇降温において材料形状が変化するという事は、温度補償を行うことができない。この熱膨張係数ヒステリシスについて、種々検討した結果、熱膨張係数ヒステリシスを20ppm以下とすることにより温度補償部材として適用できることを見出した。なお、より好ましい熱膨張係数ヒステリシスは18ppm以下であり、さらに好ましい範囲は15ppm以下であり、最も好ましくは13ppm以下である。

【0030】 SiO_2 、 Li_2O および Al_2O_3 成分は、主結晶相である β -ユークリプタイト、 β -ユークリプタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の構成要素となる重要な成分である。 SiO_2 成分は、負の熱膨張係数をもつ上記主結晶の主成分であるが、その量が40%未満の場合には所望の主結晶相が十分に析出し難くなり、65%を超えると、ガラスの熔融清澄が困難になる上に、所望主結晶相以外の結晶相が析出することから、 SiO_2 成分量の好ましい範囲は40~65%であり、さらに好ましい範囲は42~60%、最も好ましい範囲は45~55%である。

【0031】 Al_2O_3 成分は、25%未満では、ガラスの熔融が困難となるため原ガラスの均質性が低下し、また、所望の主結晶相が必要量生成しにくくなる。一方、42%を超えると融点が高温度になりすぎ、ガラスの熔融清澄が困難になるため、 Al_2O_3 成分の望ましい範囲は、25~42%であり、さらに好ましい範囲は26~40%、最も好ましい範囲は27~37%である。

【0032】 Li_2O 成分は、7%未満であると必要な量の所望の主結晶相が得られなくなる。また、1

3%を超えると、ガラス化しにくくなり、その上、熱処理後のガラスセラミックスの強度が低下するため、好ましい範囲は7～13%であり、さらに好ましい範囲は8～12%、最も好ましい範囲は9～12%である。

【0033】 B_2O_3 成分は、原ガラスの溶融性改善等の目的で任意に添加できるが、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスのガラス相部分となる成分であり、その量が3%を超えると、所望の主結晶相の生成に支障をきたし、熱膨張係数が目標とする値より大きくなる。

【0034】 BaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO および CaO の各成分は、 β -ユークリプタイト固溶体(β - $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 固溶体)および β -石英固溶体(β - SiO_2 固溶体)の構成要素となる重要な成分であるが、これら各成分の量が、それぞれ、3%、3%、2%、6%および2%を超えると熱膨張係数が大きくなり、目標とする熱膨張係数が得難くなる。また、上記各成分のうち、 BaO 成分は、0.5%以上添加することにより、原ガラスの溶解時に、るつぼの白金と原ガラス中の他の金属元素とが合金化するのを防ぐとともに、原ガラスの耐失透性を維持する効果があるため、できれば0.5%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは0.5～2.5%、最も好ましい範囲は1.0～2.0%である。

【0035】また SrO 成分も0.5%以上添加することにより、原ガラスの耐失透性を維持する効果とともに、他の RO (金属酸化物)成分と組み合わせることにより熱膨張係数のヒステリシスを小さくする効果があるため、できれば0.5%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは0.5～2.5%、最も好ましい範囲は1.0～2.0%である。なお、前述のように原ガラスの耐失透性を維持するために $BaO + SrO$ は0.5～5%、さらに好ましくは1.0～3.5%であることがより望ましい。

【0036】また MgO 成分はガラスの溶融清澄を向上させる効果を有するが、ガラスセラミックスの熱膨張係数を大きくする効果が有るため、2%を越えると、十分な負の熱膨張係数が得られなくなるとともに、熱膨張係数のヒステリシスが悪くなり、またガラスの安定性が悪くなるため、好ましくは2%まで、さらに好ましくは1%以下であることが、望ましい。 ZnO 成分は、ガラスの溶融清澄を向上させる効果およびガラスセラミックスの熱膨張係数を負にする効果を有するが、6%を越えるとガラスの安定性が悪くなる。好ましい範囲は6%を超えない範囲であり、さらに好ましくは0.5～5%である。 CaO 成分はガラスの溶融清澄を向上させる効果を有するが、2%を越えると、十分な負の熱膨張係数が得られなくなるため、好ましくは2%まで、さらに好ましくは1.5%以下がよい。

【0037】 P_2O_5 、 ZrO_2 および TiO_2 の各成分は、いずれも結晶核形成剤として作用するが、これら各成分の量が、それぞれ4%、2%、3%を超えると、原ガラスの溶融清澄が困難となり、未溶融物が発生することがある。尚、 ZrO_2 の好ましい範囲は0.0～2.0%、最も好ましい範囲は1.0～1.5%であり、 TiO_2 の好ましい範囲は0.5～3.0%、最も好ましい範囲は1.0～2.5%である。また $TiO_2 + ZrO_2$ が4.5%をこえると所望の熱膨張係数が得られにくくなるため4.5%までとするのが望ましい。

【0038】 As_2O_3 および Sb_2O_3 成分は、均質な製品を得るためガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの成分の量は、合計で2%までで十分である。なお、上記成分の他に本発明のガラスセラミックスの所望の特性を損なわない範囲で、 F_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 W 、 O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 SnO_2 、 CoO 、 NiO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 、 Cs_2O 等を各々3%まで添加することができる。

【0039】なお、 PbO 成分は、環境上好ましくない成分であり、また、 Na_2O および K_2O 成分は、成膜や洗浄などの後工程において、これらのイオンが拡散して本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの物性が変化してしまうので、 PbO 、 Na_2O および K_2O 成分を実質的に含有しないことが好ましい。

【0040】以上の組成を有する本発明のガラスセラミックスは、以下の方法により製造する。まず、上述した組成になるように酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩などのガラス原料を秤量、調合し、坩堝などに入れ、約1300～1500℃で約6時間～8時間、攪拌しながら溶融し、清澄な状態の原ガラスを得る。次に以下の方法で、結晶化を行う。

【0041】前述のように、原ガラスを溶融した後、金型等にキャストして成形および徐冷する。次に、熱処理を行う。まず、550～800℃の温度で保持し、核形成を促す(第1の熱処理)。この核形成温度は550℃より低くても、あるいは800℃より高くても所望の結晶核が生成し難い。さらに好ましくは580～750℃、最も好ましい範囲は600～700℃である。また熱処理時間については、所

望の特性を得るためには、0.5～50時間に設定することが望ましく、より好ましい特性および生産性・コストの点から1～30時間であれば更に好ましい。

【0042】核形成後、700～950℃の温度で、結晶化する(第2の熱処理)。この結晶化温度が700℃より低いと十分な量の主結晶相が成長し難く、950℃より高いと原ガラスが軟化変形もしくは再溶解し易くなるため望ましくない。好ましくは700～900℃、最も好ましい範囲は710～800℃である。結晶化後は、50℃/hr以下、さらに好ましくは25℃/hr以下の速度で徐冷することが望ましい。結晶化温度についても、0.5～30時間に設定することが望ましく、第1の熱処理と同様の理由から1～20時間であれば、更に好ましい。

【0043】さらに、結晶化して得られたガラスセラミックスを必要形状へ切断研磨加工した場合、その後200～400℃で熱処理を行う。この工程により、加工後の残留歪みや薬品の除去を行うことができ、熱膨張係数が安定するとともに、残留薬品による材料の劣化を防ぐことができる。さらに好ましい温度は200～300℃、最も好ましくは250～300℃である。この温度における好ましい保持時間は、1～10時間、さらに好ましくは2～4時間である。保温後、150℃/hr以下、さらに好ましくは50℃/hr、最も好ましくは10℃/hrの降温速度で冷却することが望ましい。この熱処理時間については、加工後であることから、個々のバルクの大きさはさほど大きいものではない。したがって、この熱処理時間については、1～10時間とすることで所望の目的を達成することができる。1時間以上であれば安定且つ均一な品質を得ることができる。また10時間以上熱処理を行うことも可能であるが、コストおよび生産性の面から考えて得策でない。また、非常に小さいものへ加工した場合は、1時間未満でも前記効果を得ることが可能な場合もある。

【0044】

【実施例】次に本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの実施例を説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0045】表1および表2には、本発明のガラスセラミックスの実施例No. 1～No. 6について、組成比、核形成温度、結晶化温度、加工後の熱処理温度とこれら温度の保持時間等を示した。実施例1～6のガラスセラミックスは、次のように製造した。まず、表1および表2の組成となるように酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、白金ルツボに入れ、これを通常の溶解装置を用いて表1に記した溶解温度で6～8時間溶融、撹拌した。

【0046】次に、溶融した原ガラスを金型にキャストして成形した後、徐冷し、それぞれガラス成形体を得た。この後、ガラス成形体を粉砕せずに、そのまま焼成炉に入れて、加熱、昇温し、表1、表2に示した核形成温度で所定時間保持して、結晶核を形成した。続いて、加熱、昇温して、同じく表1、表2で示した結晶化温度で所定時間保持して結晶化した後、50℃/hr以下の速度で徐冷してガラスセラミックスを得た。

【0047】所望の形状になるように切断研磨などの加工を行い、加工後に150℃/hr程度の速度で昇温し、200～400℃で3時間程度保温し、その後50℃/hr、好ましくは5～10℃/hr程度の降温速度で冷却した。

【0048】以上のようにして得られた各実施例のガラスセラミックスから、直径5mm、長さ20mmの試料を切り取り、(株)リガク製TAS200熱機械分析装置により、温度範囲-40℃～+160℃における熱膨張係数を測定し、また熱膨張係数曲線からヒステリシスを求めた。これらの結果を、表1、および表2に示した。

【0049】従来のガラスセラミックスについて、比較例No. 1～No. 6として、表1および表2同様に、表3に示した。なお、比較例1は、米国特許出願(優先権主張番号60/010,058、前記米国特許公報6087280号)を基礎とするPCT日本出願(特表2000-503967号公報)に開示されている「88KJX」についてのデータである。比較例2は、前記米国特許公報4507392の実施例12のデータである。比較例3及び比較例4は、前記米国特許公報6087280の特許査定前の最後の拒絶理由通知(Final Action)に対して提出された規則132による宣誓供述書(Affidavit)内に記載されている実験結果である「Table I, #1」のバッチナンバー88MOS(比較例3)、88MOT(比較例4)のデータである。比較例5は、前記米国特許出願(優先権主張番号60/010,058)を基礎とするPCT日本出願(特表2000-503415号公報)に開示されている具体例1のデータである。比較例6は、特願平11-290029号の実施例データである。

【0050】

【表1】

No.		実施例		
		1	2	3
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	47.4	45.0	48.1
	Al ₂ O ₃	34.6	36.9	34.7
	Li ₂ O	11.0	11.6	11.2
	BaO	1.5	1.5	2.0
	SrO	1.5	1.0	1.0
	MgO		0.5	
	ZnO	0.5	1.0	
	ZrO ₂	1.5	1.0	1.5
	TiO ₂	1.5	1.0	1.0
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
溶解温度 (°C)		1470	1450	1450
核形成温度 (°C)		610	640	615
保持時間 (hr)		5	5	5
結晶化温度 (°C)		720	720	710
保持時間 (hr)		5	5	5
熱処理温度 (°C)		250	300	280
保持時間 (hr)		3	2	3
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) (-40~+160°C)		-79	-74	-86
ヒステリシス (ppm)		13	18	13
結晶粒径 (μm)		0.8	1.5	1.2

【0051】

【表2】

No.		実施例		
		4	5	6
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	47.4	45.4	47.5
	Al ₂ O ₃	34.6	34.6	33.5
	Li ₂ O	11.0	11.0	10
	B ₂ O ₃		2.0	
	BaO	1.8	1.5	1.5
	SrO		1.5	1.5
	CaO			0.5
	ZnO	1.7	0.5	
	P ₂ O ₅			2.0
	ZrO ₂	1.5	1.5	1.0
	TiO ₂	1.5	1.5	2.0
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
溶解温度 (°C)		1470	1420	1430
核形成温度 (°C)		620	610	580
保持時間 (hr)		5	5	5
結晶化温度 (°C)		720	780	720
保持時間 (hr)		5	5	5
熱処理温度 (°C)		350	300	250
保持時間 (hr)		2	2	3
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) (-40~+160°C)		-79	-64	-71
ヒステリシス (ppm)		15	13	20
結晶粒径 (μm)		1.5	0.8	0.8

【0052】

【表3】

No.		比較例					
		1	2	3	4	5	6
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	48.0	61.4	50.9	50.9	50.3	47.4
	Al ₂ O ₃	38.1	26.1	34.6	34.6	36.7	34.6
	Li ₂ O	9.6	5.3	10.1	10.1	9.7	11.0
	B ₂ O ₃						
	BaO						2.0
	CaO						2.0
	ZnO		1.6				
	ZrO ₂						0.5
	TiO ₂	4.3	4.7	4.4	4.4	3.3	2.0
	WO ₃		0.5				
	As ₂ O ₃		0.4				
	Sb ₂ O ₃						0.5
溶解温度 (°C)		1600	1600	1650	1650	1600	1470
核形成温度 (°C)		765	—	—	—	765	640
保持時間 (hr)		2	—	—	—	2	5
結晶化温度 (°C)		1300	850	800	1300	1300	720
保持時間 (hr)		4	0.5	1min	1min	4	5
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) (25~150°C)		-50	-29	-10	-56	-78	-80
ヒステリシス(20 ppm 以下の可否) ppm		○	—	—	40	—	48
結晶粒径 (μm)		7~10	—	—	—	7~10	—

【0053】表1および表2から分かるように、本発明にかかる実施例のガラスセラミックスは熱膨張係数が $-64 \times 10^{-7} \sim -86 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と、非常に絶対値が大きい負の値を示している。X線回折の結果、これらのガラスセラミックスの主結晶相は、 β -ユークリプタイト固溶体(β -Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂固溶体)及び β -石英固溶体(β -SiO₂固溶体)であった。

【0054】これに対し、比較例No. 1はTiO₂が本発明より多いガラスセラミックスであり、溶解温度及び結晶化温度が高く、結晶粒径も大きく、このため微小亀裂を非常に多く有し、強度面や加工後の表面特性において問題を生じやすい。No. 2もTiO₂が本発明より多いガラスセラミックスであり、結晶化温度が高いにも関わらず所望の熱膨張係数が得られない。No. 3もTiO₂が本発明より多いガラスセラミックスであるが、所望の熱膨張係数を得ることができない。No. 4のガラスセラミックスはヒステリシスが大きく、温度補償部材として用いるのは困難である。No. 5のガラスセラミックスは結晶化温度が高く、その結果として結晶粒径が大きくなり、No. 1のガラスセラミックスと同様の問題を有する。No. 6のガラスセラミックスはNo. 4と同じくヒステリシスの大きいガラスセラミックスであり、温度補償部材として用いるのは困難である。

【0055】実施例No. 4で得られたガラスセラミックスを切断加工し、温度補償部材として長さ60mm×幅3mm×厚さ3mmの棒状の材料を作製した。この棒の上面に光ファイバーをセットするための溝をダイヤモンド刃によって切った。次に長さ10mmのファイバーグレーティングを有する石英系の光ファイバーを上記の溝の中に埋め込み、その際、ファイバーグレーティングが棒の部分の中心部に位置するようにセットした。次に光ファイバー及びファイバーグレーティングの上に、カバープレートをかぶせた状態で、接着剤を用いて張り合わせて組立体を得た。この接着は、各種熱硬化性樹脂など、従来公知の接着剤を使用することができ、ここでは、熱硬化性エポキシ樹脂を用いた。また比較例No. 1のガラスセラミックスを実際に製造し、上記と同様の組立体を作製した。

【0056】それぞれの組立体のファイバーグレーティングから得られる反射波長を、 $-40 \sim +85^{\circ}\text{C}$ の間で温度を変えながら測定し、比較した。その結果、比較例No. 1のガラスセラミックスを使用した場合、前記温度範囲における中心波長の変化は0.18nmであったのに対し、本発明のガラスセラミックスを用いた組立体における中心波長の変化は0.05nmと、ファイバーグレーティングから発せられる反射波長の温度依存性が大幅に減少し、前記温度範囲内で安定した反射波長

が得られた。

【0057】実施例1のガラスセラミックスの表面を鏡面研磨し、さらに0.1%のHF水溶液(フッ酸)で30秒エッチングした後に撮影したSEM写真(走査型電子顕微鏡写真)を図1に示す。写真に見られるように、このガラスセラミックスに析出している結晶粒径は $2\mu\text{m}$ 以下であり、また異方性を持たないことがわかる。また、比較例1のSEM写真を図2(前記公報の第13b図)に示した。この写真から $7\sim 10\mu\text{m}$ の微小亀裂を有することがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明のガラスセラミックスは、特定組成範囲の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスを熱処理して、結晶化することにより、 $-40^\circ\text{C}\sim +160^\circ\text{C}$ の温度範囲に

おいて $-30\sim -90\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を有する。したがって光通信分野でしばしば利用される、ファイバーグレーティングやコネクタ、光ファイバーのカプラ、光導波路などの光デバイスにおいて、熱膨張係数が正である材料と組み合わせることで使用することによりデバイスに温度補償を与えることができる。また、熱的安定性を有し、また各種特性の点で異方性を持たない材料である上に、微細な結晶粒子を析出させることで、微小亀裂の発生を抑制し、機械的強度に優れている。よって、加工性に優れるため、コネクタのフェルールなどへの使用も可能である。たとえば、直径(ϕ)1.25mm、長さ6.5mmの円筒に $\phi 0.125\text{mm}$ の細穴を形成する場合、一般的な加工方法では非常に難しい。本発明のガラスセラミックスでは、まず半円筒に研削し、その表面を鏡面研磨してから、中央に深さ0.063mm程度の半円形もしくはV字状の溝を形成し、これを2個はりあわせれば、所望の細穴を得ることができる。またこの際、溝の端部側を深く(例えば0.45mm)し徐々に浅くなるようにテーパを形成し、細穴の端部がラッパ状になるように加工しておく、ファイバーをスムーズに挿入することができる。光通信分野の他にもエネルギー関連分野、情報通信分野、エレクトロニクス分野など、幅広い用途に、バルク状で温度補償部材として使用できる。

【0059】また、本発明のガラスセラミックスは、ボールミル、振動ミル、ローラーミル、ジェットミル等、公知の粉碎装置により粒径 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、上記各分野に使用される有機物質および無機物質(例えば接着剤や封着材等)に混合することにより、これらの物質の熱膨張係数を低下、あるいは適切な値に調整し、寸法安定性や熱的安定性に優れる、熱膨張低下用充填材(フィラー)として使用することができる。これら有機物質、無機物質は特に限定されるものではなく、たとえばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等や低融点ガラスなどが挙げられ、用途も一般工業用、建築用など、広範な用途向けのものが可能である。

【0060】また、本発明のガラスセラミックスは、従来に比べて、比較的低温で原ガラスを溶融して製造することができ、さらに結晶化の熱処理温度も低いため、低コストで生産できる。しかも、組成中に不安定な成分を含まず、組成比を容易に制御できる成分であることから、組成・物性の点においても安定的に生産できる。